

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>G21K 1/06</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/03400</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Januar 2000 (20.01.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04209</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 30 449.8      8. Juli 1998 (08.07.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (nur für AT BE CH DE DK ES FI FR GR IT LU MC NL PT SE): CARL ZEISS [DE/DE]; D-89518 Heidenheim (DE).</p> <p>(71) Anmelder (nur für GB IE JP KR): CARL-ZEISS-STIFTUNG handelnd als CARL ZEISS [DE/DE]; D-89518 Heidenheim (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAISER, Winfried [DE/DE]; Fahrbachstrasse 150, D-73431 Aalen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: SiO<sub>2</sub> COATED MIRROR SUBSTRATE FOR EUV</p> <p>(54) Bezeichnung: SiO<sub>2</sub>-BESCHICHTETES SPIGELSUBSTRAT FÜR EUV</p> <div data-bbox="354 1205 1276 1524"></div> <p>(57) Abstract</p> <p>Mirror substrate consisting of crystal, especially silicon crystal, on which an amorphous layer, especially a quartz glass layer, is applied.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Spiegelsubstrat bestehend aus Kristall, insbesondere Silizium-Kristall, wobei eine amorphe Schicht, insbesondere aus Quarzglas, aufgebracht ist.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monäco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

SiO<sub>2</sub>-beschichtetes Spiegelsubstrat für EUV

Die Erfindung betrifft ein Spiegelsubstrat, einen Spiegel mit einem derartigen Spiegelsubstrat und ein Herstellverfahren dafür, sowie eine EUV-Projektionsbelichtungsanlage damit.

Monokristallines Silizium ist für anspruchsvolle Spiegel mit hoher thermischer Belastung bei bester Formkonstanz ein bevorzugtes Substratmaterial.

Für Anwendungen im Röntgenbereich, insbesondere für weiche Röntgenstrahlung, auch Extrem-Ultraviolett (EUV) genannt, sind extrem glatte Oberflächen mit Mikrorauheitswerten im Angström-Bereich erforderlich. Dies wird mit sogenannten "Super-Polish" erreicht.

Silizium-Substrate lassen sich in dieser Qualität besonders im Fall stark gekrümmter Flächen erfahrungsgemäß nur schlecht oder gar nicht homogen über ausreichend große Flächen homogen polieren.

Bevorzugte Anwendung finden derartige EUV-Spiegel in der EUV-Lithographie für die Spiegel von Beleuchtung, Maske und Projektionsobjektiv. Ihre Politurqualität ist dabei entscheidend für die Brauchbarkeit des ganzen Systems. Dies folgt z.B. aus K. Hoh, Bull. Electrotechn. Lab. 49, No. 12, Oct. 1985, page 47-54, T.E. Jewell et.al. Proz. SPIE Vol. 1527 (1991), David M. Williamson, OSA IODC Conference paper LWA 2-1, page 181-184, June 10, 1998.

Aus JP-B2-96/032 592 ist ein Röntgenspiegel bekannt, bei dem eine Matrix mit gesintertem SiC mit kristallinem SiC beschichtet ist, wodurch eine präzise glatte Oberfläche erhalten wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Spiegelsubstrats, welches die positiven Eigenschaften der Silizium-Einkristall-Substrate mit hervorragenden "Super-Polish"-Eigenschaften verbindet.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Spiegelsubstrat nach Anspruch 1. Demnach wird auf einen Substratkörper aus einem Kristall mit geringer Wärmeausdehnung und hoher thermischer Leitfähigkeit (Diamant, BN, SiC, Silizium als Beispiele) eine dünne amorphe Schicht z.B. aus Quarzglas, amorphem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgebracht. Damit wird eine bekannt gut zum "Super-Polish" geeignete Deckschicht bereitgestellt, ohne die sonstigen Eigenschaften des Substrats zu beeinträchtigen.

Eine vorteilhafte Ausführung nach Anspruch 2 sieht eine Schichtdicke der amorphen Schicht von 1-100  $\mu\text{m}$  vor.

Anspruch 3 gibt einen Spiegel mit einem derartigen Substrat in vorteilhafter Ausführung an.

Anspruch 4 gibt ein bevorzugtes Herstellverfahren für einen derartigen Spiegel.

Anspruch 5 gibt die vorteilhafte Verwendung erfindungsgemäßer Spiegel in EUV-Projektionsbelichtungsanlagen wieder.

Näher erläutert wird die Erfindung anhand der Zeichnung:

Deren Figur 1 zeigt schematisch eine erfindungsgemäße EUV-Projektionsbelichtungsanlage.

Der Aufbau einer solchen EUV-Projektionsbelichtungsanlage ist an sich in zahlreichen Varianten bekannt z.B. aus den o.g. Schriften Jewell und Williamson und den darin genannten Zitaten. Sie umfaßt eine EUV-Quelle 1, z.B. ein Synchrotron oder eine Laser-Plasmafokus-Quelle, welche einen EUV-Strahl 2 erzeugt mit z.B. 13 nm Wellenlänge oder einer anderen Wellenlänge im bevorzugten Bereich von ca 10 bis 20 nm, für die

geeignete Multilayer-Reflexschichten (siehe unten 533) zur Verfügung stehen.

Eine Beleuchtungs-Optik 3 dient zur geeigneten Formung des EUV Lichts hinsichtlich Lichtleitwert, Pupillenfüllung, Homogenität, Telezentrie und so weiter. Damit wird die Maske 4 beleuchtet, dargestellt als Transmissionsmaske, vielfach bevorzugt jedoch auch als Reflexionsmaske. Diese Maske 4 wird durch ein Projektionsobjektiv 5 auf das Objekt 6, den Wafer, verkleinert abgebildet.

Das Projektionsobjektiv 5 enthält wie in mehreren bekannten Designs vier gekrümmte Spiegel 51, 52, 53, 54. Davon ist stellvertretend an Spiegel 53 der erfindungsgemäße Aufbau mit dem Silizium-Einkristall-Substrat 531, der dünnen Deckschicht 532 aus amorphem Quarz, die mit "Super-Polish" die hochgenaue Endkontur des Spiegels 53 definiert, und der Multilayer-Reflexschicht 533 dargestellt. Letztere ergibt als "distributed Bragg reflector" für einen bestimmten Spektralbereich relativ hohe Reflektivität von rund 40-60%.

Das Substrat 531 ist in seiner Form durch die Erfordernisse mechanischer Stabilität, Kühlung, Einbau in Fassung, Anpassung an den Strahlengang (Vignettierung) usw. bestimmt. Die Nutzfläche wird zunächst endkonturnah präzise optisch poliert. Dann wird die dünne amorphe Quarzschicht 532 abgeschieden. Dazu eignet sich z.B. das CVD-Verfahren. Deformationen der Spiegelfläche durch Spannungen der Schicht 532 können durch die Prozeßparameter und Nachbehandlungen minimal gehalten werden. Durch Vorhalt bei der Formgebung des Substrats 531 und durch entsprechende Politur der Quarzschicht 532 können sie kompensiert werden.

Die amorphe Quarzschicht 532 dient also nicht als Haftgrund, Diffusionssperre oder ähnliche Hilfsschicht der Multilayer-Reflexschichten 533, sondern vielmehr als das die Kontur des Spiegels 53 tragende Material.

Nach der Beschichtung mit der Quarzschicht 532 erfolgt also demnach die abschließende formgebende Bearbeitung, das sogenannte "Super-Polish".

Auf dieser Schicht 532 ist dann in bekannter Weise eine Reflexschicht 533, aufgebaut als Multilayer-EUV-Reflexschicht, angeordnet.

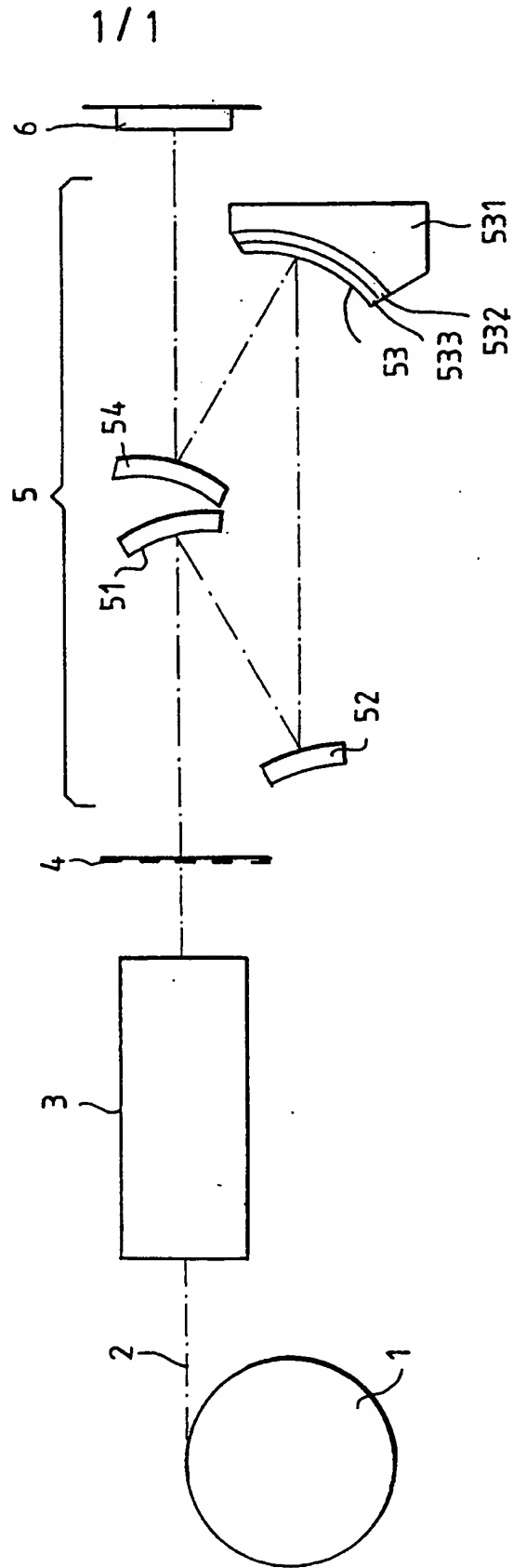
Natürlich können derartig aufgebaute Spiegel auch an jeder anderen Stelle der Projektionsbelichtungsanlage und auch in anderen Geräten, z.B. Röntgen-Mikroskopen oder Teleskopen eingesetzt werden.

Jedes Material des Substratkörpers, das für den "bulk" vorteilhaft ist, wie die oben genannten Materialien geringer Wärmeausdehnung und gleichzeitig hoher Wärmeleitfähigkeit, kann mit einer dünnen Deckschicht aus gut in optischer Qualität polierbarem Material versehen werden. Die Anpassung hinsichtlich Hafteigenschaften, Spannungen, Korrosion usw. wird mit bekannten Kriterien erreicht.

## Patentansprüche:

1. Spiegelsubstrat bestehend aus Kristall, insbesondere Silizium-Kristall, dadurch gekennzeichnet, daß eine amorphe Schicht insbesondere aus Quarzglas aufgebracht ist.
2. Spiegelsubstrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die amorphe Schicht eine Dicke im Bereich 1 bis 100 Mikrometer aufweist.
3. Spiegel mit Reflexschichten, insbesondere Multilayer, mit einem Substrat aus Kristall, vorzugsweise Silizium und einer Substratdeckschicht aus amorphem Material, vorzugsweise Quarzglas, als Träger der Reflexschichten.
4. Herstellverfahren für einen Spiegel, bei dem ein Körper aus Kristall endkonturnah geformt wird, eine dünne Schicht aus amorphem Material abgeschieden wird, insbesondere mittels CVD, dann die optische Endpolitur erfolgt und anschließend Reflexschichten aufgebracht werden.
5. EUV-Projektionsbelichtungsanlage, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Spiegel nach Anspruch 3 enthalten ist.

FIG. 1





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G21K1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G21K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 282 543 A (IHARA ET AL.) 4 August 1981 (1981-08-04) column 2, line 29 - line 36	1,2
A	column 3, line 23 - line 46 ---	4
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. - , 31 March 1998 (1998-03-31) & JP 09 318800 A (JAPAN AVIATION ELECTRON IND LTD), 12 December 1997 (1997-12-12) abstract	1,2
A	---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 516, no. 1443, 23 October 1992 (1992-10-23) & JP 04 190200 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA), 8 July 1992 (1992-07-08) abstract ---	5
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1999

Date of mailing of the international search report

15/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Capostagno, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04209

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 254, no. 772, 13 June 1989 (1989-06-13) & JP 01 053408 A (HITACHI), 1 March 1989 (1989-03-01) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 383 (E-1400), 19 July 1993 (1993-07-19) & JP 05 067525 A (TDK CORP), 19 March 1993 (1993-03-19) abstract -----	4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04209

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4282543 A	04-08-1981	JP 1044623 C JP 53017069 A JP 55038044 B	30-04-1981 16-02-1978 02-10-1980
JP 09318800 A	12-12-1997	NONE	
JP 04190200 A	08-07-1992	NONE	
JP 01053408 A	01-03-1989	NONE	
JP 05067525 A	19-03-1993	NONE	

FCI/EP 99/04209

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04209

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 254, no. 772, 13. Juni 1989 (1989-06-13) & JP 01 053408 A (HITACHI), 1. März 1989 (1989-03-01) Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 383 (E-1400), 19. Juli 1993 (1993-07-19) & JP 05 067525 A (TDK CORP), 19. März 1993 (1993-03-19) Zusammenfassung -----	4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04209

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4282543 A	04-08-1981	JP 1044623 C	30-04-1981
		JP 53017069 A	16-02-1978
		JP 55038044 B	02-10-1980
JP 09318800 A	12-12-1997	KEINE	
JP 04190200 A	08-07-1992	KEINE	
JP 01053408 A	01-03-1989	KEINE	
JP 05067525 A	19-03-1993	KEINE	